



Kraków, 19.09.2016



Dr hab. inż. Magdalena Szutkowska, prof. IZTW  
Centrum Inżynierii Materiałowej i Technik Spiekania  
Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania  
30-011 Kraków



ul. Wrocławska 37a

### RECENZJA

Rozprawy doktorskiej  
mgr inż. Pauliny Zawadzkiej



AB 197



AC 011

Tytuł rozprawy: Powłoki ochronne na grafitowych krystalizatorach dla przemysłu metali nieżelaznych.

Recenzja została przygotowana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Metali Nieżelaznych, Akademii Górniczo-Hutniczej profesor dr hab. inż. Marii Richert z dnia 06.09.2016 r.

### Uwagi ogólne

Przemysł metali nieżelaznych jest potencjalnie jednym z fundamentalnych sektorów polskiej gospodarki i posiada historycznie utrwaloną pozycję w gospodarce całego kraju. Bazując na rodzimych surowcach – cynku, ołowiu i miedzi utworzone zostały na przestrzeni lat struktury wytwórcze, które obejmują górnictwo, hutnictwo oraz przetwórstwo metali. Jednym z ważnych problemów, które wstępują w technologii produkcji miedzi w Polsce jak i na świecie jest degradacja powierzchni krystalizatorów stosowanych w odlewniach metali nieżelaznych wskutek utleniania i nalepiania ciekłego metalu na ich wewnętrzne powierzchnie. Powoduje to zmiany w drożności przepływu ciekłego metalu i istotnie pogarsza jakość odlewów.

Wymusza to konieczność okresowej regeneracji krystalizatorów, którą wykonuje się poprzez szlifowanie powierzchni stykających się z ciekłym metalem. Taka operacja może być wykonana ograniczoną ilość razy (zwykle raz lub dwa razy) ze względu na rozkalibrowanie wymiarów krystalizatora. Jednak, gdy wymagana jest duża dokładność wymiarowa, regeneracja poprzez szlifowanie powierzchni styku jest niemożliwa. W efekcie prowadzi to do okresowej wymiany krystalizatorów na nowe. Takie działanie wymusza kosztowne przestoje produkcyjne w zakładach zajmujących się odlewaniem metali nieżelaznych. Najczęściej jako materiał do wytwarzania krystalizatorów stosowanych w przemyśle metali nieżelaznych stosuje się grafit. Pomimo wielu zalet, grafitowe krystalizatory są podatne na utlenianie oraz wykazują skłonność do nalepiania się ciekłego metalu na ich powierzchnię. Intensywne prace badawcze prowadzone dotychczas nad degradacją powierzchni krystalizatorów nie przyniosły oczekiwanego rozwiązania i dlatego fakt ten stał się inspiracją do podjęcia badań przez Doktorantkę w ramach rozprawy doktorskiej. Zainteresowanie Doktorantki tak trudnym tematem i prowadzenie przez Nią obszernych badań mających na celu przedłużenie żywotności krystalizatorów grafitowych uważam za słuszne i konieczne nie tylko z punktu widzenia poznawczego ale przede wszystkim aplikacyjnego. Doktorantka na podstawie obszernego przeglądu literatury zawierającego 141 pozycje jak i własnych doświadczeń wykonała pracę badawczą mającą **na celu wytworzenie powłok ochronnych na grafitowych krystalizatorach dla przemysłu metali nieżelaznych. Zastosowana przez Doktorantkę modyfikacja powierzchni krystalizatorów poprzez nanoszenie różnych powłok ceramicznych jednowarstwowych, dwuwarstwowych oraz hybrydowych o takich właściwościach, które mogłyby zapobiegać nalepianiu się ciekłego metalu na powierzchnię krystalizatora, przy użyciu wielu technik ich wytwarzania ma charakter innowacyjny. Powłoki ochronne zostały wytworzone poprzez natrysk termiczny oraz procesy PVD i CVD wspomagane plazmowo zaś dla powłok dwuwarstwowych i hybrydowych zastosowano różne kombinacje wymienionych metod. Szeroki zakres badań zaproponowany przez Doktorantkę pozwolił na weryfikację otrzymanych powłok pod względem ich najbardziej istotnych właściwości, decydujących o zachowaniu się powłoki w rzeczywistych warunkach pracy. Każdą z wytworzonych na podłożu grafitowym powłok Doktorantka poddała badaniu zwilżalności przez ciekłą miedź, pomiarom mikrotwardości, obserwacji mikrostruktury i analizie składu**

***chemicznego. Uzyskane wyniki z badań pozwoliły na wybór takiej powłoki, która spełni wymagania stawiane ochronie powierzchni krystalizatorów, stosowanych w warunkach przemysłowych w odlewniach metali nieżelaznych.***

Realizacja wyznaczonego celu jakim był dobór składu chemicznego powłok, wybór powłoki najkorzystniejszej pod względem dobrej przyczepności do grafitowego podłoża, szczelności i odporności na degradujące oddziaływanie temperatury oraz ingerencję ciekłego metalu w powierzchnię krystalizatora wiązała się z wykonaniem wielu skomplikowanych pomiarów, zaś niektóre z nich wymagały opracowania nowej metodyki pomiarowej.

**Tezą pracy** Doktorantki jest stwierdzenie, że:

- **wybrana na podstawie badań i testów eksploatacyjnych powłoka, wytworzona jedną z plazmowych metod stosowanych w inżynierii powierzchni, poprzez pokrycie roboczej powierzchni krystalizatora przedłuży jego żywotność i zapobiegnie wnikaniu ciekłego metalu do struktury powłoki.**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została napisana pod kierownictwem naukowym Pani prof. dr hab. inż. Marii Richert w Katedrze Nauki o Materiałach i Inżynierii Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej. Rozprawę stanowi szczegółowa prezentacja zagadnienia możliwości nanoszenia powłok ochronnych na pracujące powierzchnie grafitowe krystalizatorów stosowanych w przemyśle odlewniczym miedzi i jej stopów, które skutecznie będą je zabezpieczać przed degradacją. Aby osiągnąć zamierzony cel Doktorantka przeprowadziła laboratoryjne testy eksploatacyjne odlewając brąz cynowy w krystalizatorach z wybranymi powłokami, które charakteryzowały się najkorzystniejszymi właściwościami zapewniającymi dobrą przyczepność do grafitowego podłoża, ograniczoną porowatością, odpornością termiczną oraz zapobiegały degradacji powierzchni krystalizatora. Praca była realizowana w ramach projektu nr INNOTECH K2/IN2/9/181851/NCBR/13: „Kompozytowe powłoki węglkowe do ochrony powierzchni krystalizatorów przemysłowych”

**W świetle przedstawionych uwag ogólnych dotyczących rozprawy doktorskiej Recenzent wyraża pogląd, że zarówno temat pracy doktorskiej magister inżynier Pauliny Zawadzkiej jak i zakres badań przyjęty w pracy należy ocenić wysoko. Praca pod tym względem spełnia wymagania przyjęte w obszarze Inżynierii Materiałowej.**

## **CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY**

Rozprawa doktorska została zredagowana w sposób poprawny, zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami tzn. zawiera aktualny stan wiedzy, wynikający z niego cel i tezę badawczą, badania własne, podsumowanie, wnioski i zestaw literatury. Recenzowana rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów, wykazu zastosowanych w pracy skrótów i oznaczeń, streszczenia pracy i bibliografii. Należy podkreślić, że przyjęty układ pracy jest bardzo przejrzysty, logiczny co powoduje, że pracę czyta się ze zrozumieniem. Praca obejmuje 118 stron.

**W rozdziale pierwszym**, który stanowi wprowadzenie do zagadnień przedstawionych w pracy Doktorantka przedstawiła ogólny zarys poruszanej problematyki oraz obszar badań, na którym się skupiła. Omówiła aktualne problemy występujące w przemyśle metali nieżelaznych podczas odlewania metali i ich stopów z zastosowaniem grafitowych katalizatorów przemysłowych i przedstawiła sposób ich rozwiązania. Obszar badań dotyczył doboru materiału na powłoki ceramiczne, diamentopodobne DLC oraz sposobu ich wytwarzania. Biorąc pod uwagę fakt, że powłoki diamentopodobne cieszą się w ostatnich latach szerokim zainteresowaniem ze względu na ich wysoką twardość, dużą odporność na czynniki chemiczne, niskim współczynnikiem tarcia i niskim zużyciem mają one zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jak i różnych dziedzinach techniki.

Obszerna analiza literatury zawarta w **drugim rozdziale** dotyczącym stanu zagadnienia obejmuje pięć podrozdziałów i została przeprowadzona przez Doktorantkę bardzo skrupulatnie. Obejmuje ona: charakterystykę metod nanoszenia powłok ochronnych, materiałów stosowanych na powłoki, metod badania powłok, powłok ochronnych stosowanych na narzędzia i części maszyn do obróbki metali nieżelaznych oraz wytwarzanych na stopach metali nieżelaznych. Znaczną uwagę i słusznie, gdyż jest to najbardziej wartościowa i istotna część przeglądu literatury, Doktorantka poświęciła zarówno metodom nanoszenia powłok ochronnych takich jak:

natrysk plazmowy, wspomagane plazmowo fizyczne osadzanie z fazy gazowej, wspomagane plazmowo chemiczne osadzanie z fazy gazowej czy też hybrydowe nanoszenie powłok jak i stosowanym metodom badań nanoszonych powłok. Dokładny i wyczerpujący opis metody natrysku plazmowego, wspomaganym plazmowo metod fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz technologii hybrydowych szeroko stosowanych do wytwarzania powłok DLC, ilustrowany schematami działania urządzeń i zachodzących reakcji chemicznych stanowi treść rozdziału drugiego. Wybór metody nanoszenia powłok ochronnych w znaczący sposób wpływa na ich właściwości, które powinny być wyznaczone zgodnie z obowiązującymi standardami.

**W części dotyczącej stanu zagadnienia (rozdział 2) Recenzent** zwrócił uwagę na pewne nieścisłości występujące w treści.

Opisując metody otrzymywania powłok Doktorantka stosuje różne nazewnictwo: „nakładanie”, „nanoszenie”, „pokrywanie” „osadzanie”. Proponuję ujedynolnić nazewnictwo procesu. Omawiając technologie hybrydowe (str.20) Doktorantka pisze o właściwościach powłok cyrkonowych stabilizowanych itrem (YSZ z angielskiego Yttria-Stabilized Zirconia) poprawna nazwa to „powłoki z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru” oraz „aluminium” (ASZ z ang. Alumina-Stabilized Zirconia) poprawna nazwa to tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem glinu. Charakteryzując diamentopodobne materiały powłokowe (rozdział 2.3.1) Doktorantka podaje właściwości diamentu opisując je różnymi wysokimi wartościami parametrów takimi jak: „gęstość molowa”, Moduł Younga, prędkość dźwięku proponuję aby pominąć gęstość jako „wysoką wartość”, gdyż gęstość diamentu wynosi  $3,52 \text{ g/cm}^3$  co nie jest wartością wysoką, moduł (z małej litery) Younga i dodać „prędkość rozchodzenia się dźwięku w diamencie (jest rzeczywiście wysoka, gdyż wynosi  $18000 \text{ m/s}$ ). Diament charakteryzuje się najwyższą twardością a nie stopniem twardości. Warto również wspomnieć o wadach diamentu. Czy spektroskopia Ramana pozwala zbadać strukturę wiązań czy też rodzaj wiązań ? (rozdział 2.4.1).

**W rozdziale trzecim** zawarty jest poprawnie sformułowany cel pracy oraz teza pracy. Badania doświadczalne, które są treścią **rozdziału czwartego** zostały ujęte w programie badań w postaci schematu w sposób logiczny i przejrzysty co znacznie ułatwia zapoznanie się z przyjętą w pracy metodyką badań powłok o zróżnicowanym

składzie chemicznym. Metodą natrysku plazmowego zostały naniesione na podłoże grafitowe powłoki ceramiczne z tlenku glinu oraz tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru wzbogaconego grafitem lub z zewnętrzną warstwą węgla szklanego. Natomiast wspomagane plazmowo technologie fizycznego (PAPVD) i chemicznego (PACVD) osadzania z fazy gazowej dotyczyły nanoszenia powłok diamentopodobnych DLC i warstw hybrydowych W/Me-DLC. Metodyka badań zawarta w tym rozdziale obejmowała analizę składu fazowego powłoki z użyciem spektroskopii Ramana, dyfraktometru rentgenowskiego, obserwację mikrostruktury na mikroskopie świetlnym, skaningowym i transmisyjnym. Bardzo istotny, bo dający informację na temat zwilżalności grafitu przez ciekłą miedź okazał się pomiar granicznych kątów zwilżania powłok przez kroplę ciekłej miedzi. Zakres metodyki badań obejmował również pomiar mikrotwardości badanych powłok. Najistotniejsze testy, decydujące o przydatności powłok do ochrony powierzchni krystalizatorów przed degradacją to laboratoryjne testy eksploatacyjne, które objęte zostały zakresem badań.

**W części dotyczącej badań doświadczalnych (rozdział 4) Recenzent** zwrócił uwagę na pewne nieścisłości występujące w tym rozdziale.

W Tabelce 4.1 dotyczącej własności izostatycznie prasowanego grafitu JP-18 podano twardość w skali Shore'a. Ze względu na dynamiczny charakter próby, którą cechuje mniejsza dokładność jest ona stosowana przeważnie do celów kontroli pracy i jakości materiałów. W literaturze twardość grafitu zwykle podaje się w skali Mohsa (1 lub 2) lub twardość Vickersa (7-11 HV). Stosując twardość Shore'a należy podać również typ twardościomierza A (prawidłowy zapis to 60° Sh A). W rozdziale 4.1.1 Doktorantka pisze o „odpowiednim schropowaceniu powierzchni”. Bardziej zrozumiałe i oddające stan powierzchni będzie określenie chropowatości powierzchni Ra. Niefortunne jest określenie, że „poziom mikrotwardości powłok.....badano”. Powinno być „mikrotwardość zmierzono .....wgłębniakiem Vickersa przy obciążeniu 200 G). Do pełniejszej charakterystyki naniesionej powłoki wykonuje się również próbę zarysowania wgłębniakiem Rockwella tzw. „scratch test”, która pozwala nie tylko na określenie adhezji powłoki do powierzchni ale również informuje o wytrzymałość powłoki i jej odporność na pękanie. Próba ta byłaby bardzo pomocna przy wyborze właściwej powłoki.

Najobszerniejszym i najbardziej wartościowym rozdziałem jest niewątpliwie **rozdział piąty**, w którym Doktorantka zaprezentowała wyniki badań i ich omówienie obejmujące: weryfikacje obecności powłoki DLC otrzymanej metodą AEPVD, powłok

nanoszonych metodą fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej przy różnych temperaturach i czasach trwania, powłok z użyciem międzywarstwy wolframowej nanoszonej metodą odparowania wiązką elektronów AEPVD i PACVD za pomocą spektroskopii Ramana i rentgenowskiej analizy fazowej. Zastosowanie tych metod do weryfikacji obecności powłoki DLC pozwoliło w sposób jednoznaczny i nie budzący wątpliwości ocenić przydatność wytworzonych powłok. Obserwacja mikrostruktury przy zastosowaniu mikroskopu optycznego, skaningowego i transmisyjnego wraz z analizą składu chemicznego powłok w mikroobszarach (mapping) pozwoliła na ujawnienie znacznych różnic w mikrostrukturze w zależności od zastosowanej metody nakładania powłoki.

**W części dotyczącej wyników badań (rozdział 5) Recenzent zwrócił uwagę na pewne nieścisłości występujące w tym rozdziale.**

Należy uzupełnić opis mikrostruktury określając jakie ziarna i węgliki są obserwowane w mikrostrukturze próbki z powłokami ceramicznymi naniesionymi metodą natrysku plazmowego. Zamiast stwierdzenia, że nieciągłości i pory widoczne są w postaci „czarnych plam” proponuję użyć określenia „ciemne obszary” (rozdział 5.2). Osiągnięcie wysokich wartości mikrotwardości powłok hybrydowych jest spowodowane obecnością węglika cyrkonu, którego mikrotwardość HV mieści się w zakresie (23-26 GPa) co potwierdziły wyniki badań uzyskane z analizy EDS (mapa rozkładu pierwiastków i analiza punktowa). Doktorantka nie przedstawiła wyników uzyskanych z pomiarów nanotwardości powłok, o których wzmiankowała w pkt.4.2.5. Znaczne odchylenie standardowe pomiaru mikrotwardości wynikające z wysokiej chropowatości i defektów mikrostruktury można ograniczyć stosując pomiar mikrotwardości na zglądzie poprzecznym, wykonanym pod niewielkim kątem nachylenia. Taka preparatyka zglądu jest pracochłonna i wymaga odpowiedniego oprzyrządowania. Dokonując wyboru powłoki diamentopodobnej DLC mającej chronić grafitową powierzchnię krystalizatora przed degradacją należy wziąć pod uwagę temperaturę eksploatacji powłoki, gdyż odporność na działanie wysokiej temperatury ściśle zależy od udziału wiązań  $sp^3$ . Z tego względu w technologii wytwarzania powłok typu DLC powinno się dążyć do uzyskania jak największego udziału wiązań typu  $sp^3$  (udział tych wiązań w diamencie wynosi do 86%).

Należy podkreślić, że tak obszerny zakres badań świadczy o bardzo dobrym i rzetelnym przygotowaniu merytorycznym Doktorantki do realizacji trudnego ale zarazem bardzo inspirującego tematu jakim jest naniesienie powłok ochronnych na

grafitowe krystalizatory. Według opinii Recenzenta, Doktorantka wykazała dużą wiedzę i doświadczenie w stosowaniu metod badawczych (część z nich wymagała modyfikacji lub opracowania) z zakresu inżynierii powierzchni.

**Rozdział szósty** stanowi obszerna dyskusja uzyskanych wyników z badań zaś siódmy dotyczy wniosków z badań. Na podstawie uzyskanych wyników z pomiarów Doktorantka wytypowała dwie powłoki, które wykazują najniższą zwilżalność przez ciekłą miedź a zatem mogą być przydatne do ochrony katalizatorów przed degradacją: powłokę W/Zr-DLC otrzymaną technologią hybrydową EB-AE PVD oraz powłokę ceramiczną z zewnętrzną warstwą węgla szklanego otrzymaną metodą natrysku plazmowego. Taki wybór jest bardzo korzystny, gdyż hybrydowe technologie powłokowe należą do najnowocześniejszych rozwiązań ochrony powierzchni i niewątpliwie dają możliwość tworzenia różnych kompozycji warstwowych dostosowanych do warunków eksploatacyjnych. W rozprawie doktorskiej Autorka wykorzystala 141 pozycji bibliograficznych, które obejmują w większości okres ostatnich dziesięciu lat. Świadczy to o bardzo dobrym rozpoznaniu tematu przez Doktorantkę, które niewątpliwie miało wpływ na dobór materiału powłok do ochrony powierzchni grafitowych krystalizatorów przemysłowych jak i wyboru metody nanoszenia tych powłok.

Opiniując pracę Recenzent zwrócił uwagę na niewielką ilość błędów edycyjnych i tzw. „literówek”. Ze względu na przejrzystość recenzji nie został zamieszczony ich szczegółowy wykaz. Stwierdzam jedynie, że zauważone błędy nie stwarzały problemów ze zrozumieniem myśli ani treści jakie miały być wyrażone w tych miejscach. Natomiast zarówno dbałość o formę wydawniczą jak i znakomita oprawa graficzna zasługują na uznanie. Przedstawione uwagi nie wpływają na wysoką wartość merytoryczną i badawczą rozprawy.

## OCENA ROZPRAWY

W ocenie Recenzenta rozprawa naukowa magister inżynier Pauliny Zawadzkiej jest napisana poprawnie, przejrzyste i przeprowadzona prawidłowo od strony eksperymentalnej. Stanowi ona nowatorskie rozwiązanie przedstawionego zagadnienia zarówno od strony naukowej, badawczej jak i technologicznej. Doktorantka wykazała w rozprawie swoją kompetencję i inwencję w prowadzeniu



prac eksperymentalnych. Trafny dobór metod badawczych dla określenia właściwości i parametrów pomiarowych oraz imponująca ilość eksperymentów pozwoliła doktorantce na osiągnięcie zamierzonego celu. Wszystkie wymienione jako podsumowanie i wnioski stwierdzenia są dobrze udokumentowane w pracy i nie budzą zastrzeżeń.

## OPINIA KOŃCOWA

Podsumowując osiągnięcia Doktorantki Recenzent uważa, że jej praca o charakterze aplikacyjnym przyczyni się do rozwiązania istniejącego problemu degradacji dotychczas stosowanych krystalizatorów.

Tym samym postawiona teza została udowodniona. Recenzowaną pracę oceniam wysoko. Doktorantka wykazała bardzo dobrą znajomość podjętej tematyki a także udowodniła, że posiada doświadczenie i umiejętności w prowadzenia eksperymentów i wyciągania syntetycznych wniosków.

**Po zapoznaniu się z pracą, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Zawadzkiej pt. „Powłoki ochronne na grafitowych krystalizatorach dla przemysłu metali nieżelaznych,, w pełni spełnia wymogi przedstawione w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U.Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), a w szczególności zawarty w Art. 13.1. wymóg, że rozprawa doktorska powinna „stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...) oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej (...) oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (...)”. W związku z powyższym wnoszę do Rady Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Zawadzkiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej .**

*Sauflowski M.*